

A

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 7 月 25 日 (25.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/057012 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B01J 23/58, B01D 53/94 (74) 代理人: 渡邊 一平 (WATANABE, Kazuhira); 〒111-0053 東京都台東区浅草橋3丁目20番18号 第8菊星タワービル3階 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/00305
- (22) 国際出願日: 2002 年 1 月 18 日 (18.01.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-11058 2001 年 1 月 19 日 (19.01.2001) JP
特願2001-213258 2001 年 7 月 13 日 (13.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 野田 直美 (NODA, Naomi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 鈴木 純一 (SUZUKI, Junichi) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山田 寛治 (YAMADA, Kanji) [JP/JP]; 〒467-8530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正 受領の際には再公開される。
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: CATALYST ELEMENT

(54) 発明の名称: 触媒体

(57) Abstract: A catalyst element comprising a carrier and, carried thereon, a catalyst layer containing an alkali metal and/or an alkaline earth metal, characterized in that at least one alkali metal and/or alkaline earth metal is caused to be present within the carrier and/or between the carrier and the catalyst layer. The catalyst element is capable of preventing the deterioration of the carrier due to the above alkali and the like in the catalyst layer and thus can be used for a prolonged period of time.

(57) 要約:

アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、少なくとも 1 種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置する。この触媒体は、前記アルカリ金属等による担体の劣化を効果的に防止し、長期使用を可能にした。

WO 02/057012 A1

明 細 書

触媒体

技術分野

本発明は、自動車排ガス浄化用のNO_x吸蔵触媒に代表されるK、Na、Li、Cs等のアルカリ金属やCa等のアルカリ土類金属を含有する触媒体に関する。

背景技術

近年、排ガス規制が強化される中、リーンバーンエンジンや直噴エンジンなどの普及に伴い、リーン雰囲気下で、排ガス中のNO_xを効果的に浄化できるNO_x吸蔵触媒が実用化された。NO_x吸蔵触媒に用いられるNO_x吸蔵成分としては、K、Na、Li、Cs等のアルカリ金属、Ba、Ca等のアルカリ土類金属、La、Y等の希土類などが知られており、特に最近では、高温域でのNO_x吸蔵能に優れるKの添加効果が注目されている。

ところで、NO_x吸蔵触媒は、通常、前記NO_x吸蔵成分を含む触媒層を、コーゼライトのような酸化物系セラミックス材料やFe-Cr-Al合金のような金属材料からなる担体に担持して構成されるが、これらの担体は、排ガスの高温下で活性となったアルカリ金属や一部のアルカリ土類金属、とりわけK、Na、Li、Caに腐食され、劣化しやすいという問題がある。特に、酸化物系セラミックス材料で構成されているコーゼライト担体は、前記アルカリ金属等と反応してクラックが発生する等、問題が深刻である。

このような担体劣化を抑制するための対策として、特開2000-279810号公報には、触媒層（触媒担持層）を構成する多孔質酸化物粒子中に、アルカリ金属と反応しやすいケイ素を含ませ、触媒層中で担体（基材）との界面付近に存在するアルカリ金属が担体に移行する前に、前記ケイ素と反応させ、担体への移行を防止する技術が開示されている。また、同公報には、担体と触媒層との間にジルコニア層を形成し、当該ジルコニア層によって、触媒層中のアルカリ金属

が担体へ移行するのを防止する技術も開示されている。

しかしながら、前記特開 2 0 0 0 - 2 7 9 8 1 0 号公報に開示された技術の内、多孔質酸化物粒子中にケイ素を含ませる手法は、アルカリ金属の担体内への移行が抑制される一方、アルカリ金属がケイ素と反応することで、その NO_x 吸蔵能は失活するというデメリットがあった。また、担体と触媒層との間に耐食材料であるジルコニアの層を形成する手法は、中間層であるジルコニア層の緻密性がアルカリ金属の移行を有効に防止するために重要となるが、多孔質な担体上にクラックやピンホール、露出部等なくジルコニア層を形成することは、実質的に非常に困難である。

本発明は、このような従来の事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、 NO_x 吸蔵触媒のようなアルカリ金属やアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体であって、前記アルカリ金属等による担体の劣化を効果的に防止し、長期使用を可能にしたものを提供することにある。

発明の開示

本発明によれば、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、少なくとも 1 種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置したことを特徴とする触媒体、が提供される。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、少なくとも 1 種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置しておく。このように触媒層に NO_x 吸蔵成分として含まれるアルカリ金属やアルカリ土類金属と同一若しくは類似の性質を有する成分であるアルカリ金属やアルカリ土類金属を、担体内や担体と触媒層との間にある程度の濃度で存在させておくことにより、触媒体が使用中に高温に晒されても、濃度勾配の作用で、触媒層中のアルカリ金属やアルカリ土類金属が担体へ移行しにくくなり、結果的に当該アルカリ金属等との反応による担体の劣化が抑制される。

なお、担体内及び／又は担体と触媒層との間にアルカリ金属を配置する場合は、当該アルカリ金属が触媒層中のアルカリ金属と同一の性質、あるいはアルカリ土類金属よりも似た性質を持つため、触媒層中のアルカリ金属が担体へ移行するのを抑制するという観点からは、アルカリ土類金属を配置する場合より好ましいが、例えば、Siに代表されるアルカリ金属と親和性の高い成分を共存させるなど、化学的に安定する状態で配置しないと、当該アルカリ金属によって担体が腐食される可能性があるため、配置形態には注意が必要である。K₂SiO₃のようなアルカリ金属とSiとの複合酸化物を用いるのも、好適な実施形態の一つである。アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置する方法としては以下のような方法を挙げることができる。

(方法1)

配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む比較的粘性の低い溶液に担体を浸漬することにより、同溶液を担体内部へ浸透させ、主として担体内にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を配置する。この配置方法は、担体が多孔質である場合に、好適に用いることができる。

(方法2)

配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物等の粉末をスラリー化して担体にウォッシュコートする。担体に対する付着強度を向上させるために、アルミナゾル、シリカゾルに代表されるバインダーをスラリーに添加してもよい。この方法の場合、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、主として前記のウォッシュコートにより担体に被覆形成された中間層に含まれた状態で存在する。

(方法3)

γアルミナ、ジルコニア、チタニア等の耐熱性無機酸化物の粉末に、配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を一旦担持した上で、それをスラリー化して担体にウォッシュコートする。スラリーには、バインダーを添加してもよい。この場合も、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、主として前記のウォッシュコートにより担体に被覆形成された中間層に含まれた状態で存在する。

(方法4)

配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含むゾルが存在する場合には、それらのゾルを用いて担体を含浸してもよい。ゾルの場合には、粘性の調整によって、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の配置をある程度コントロールすることができる。例えば、粘性の低いゾルを用いれば、開気孔を通じて担体の内部に浸透しやすいし、粘性の高いゾルを用いれば、担体の表面上に残り易いので、最終的に担体と触媒層の間に中間層として存在する割合が高くなる。

(方法5)

配置しようとするアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む溶液に、アルミナゾル、ジルコニアゾル、シリカゾル等のゾルを添加することにより粘性を上げ、そこへ担体を浸漬する。この場合も溶液の粘性を調整することによって、前記方法4と同様にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の配置をある程度コントロールすることができる。

ハニカム担体を使用する場合には、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を配置することによって、ハニカム担体の開口部面積が減少して圧力損失が上昇するのをできるだけ抑制するという観点から、方法1、方法4、方法5が好ましい。なお、前述の何れの配置方法を用いる場合においても、含浸、ウォッシュコート等を行った後は、その都度、固定化の目的で、乾燥及び／又は焼成することが好ましい。焼成によって固定化する場合には、その焼成温度を400～800℃の範囲内とすることが好ましい。

担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置するアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、一種を単独で用いても複数種を組み合わせ用いてもよく、同じ方法で複数種を配置したり、同一種を複数の方法で配置したり、複数種をそれぞれ別々の方法で配置してもよい。例えば、Baを含む溶液とMgを含む溶液とを混合して、方法1で配置してもよく、また、Baを方法1で配置した後、更に方法2で補強的に配置するのも好ましい実施態様のひとつであるし、Baを方法1で配置した後に、Kを方法3や方法5で配置することも好ましい例である。他

にも、方法2の応用例として、まずMgO粉末をBaを含む溶液に含浸してBa-predoped MgO粉末を調製し、これをスラリー化して担体にウォッシュコートするなどしてもよい。

更に、アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、特開2000-279810号公報に開示されているような、アルカリ金属と反応しやすい成分や耐アルカリ成分と組み合わせて用いることも、全体として担体の劣化抑制効果を一層高めるため好ましい。例えば、Baを方法1で配置した後に、Si（アルカリ金属と反応し易い成分）とアルカリ金属とを共に含有する触媒層をコーティングすれば、まずSiでアルカリ金属を触媒層側に保持した上で、更に担体側に洩れてくるアルカリ金属についてはBaで侵入を遮断することができる。また、アルミナ（耐アルカリ成分）ゾルやシリカ（アルカリ金属をトラップする成分）ゾルを担体にコーティングした後に、方法2でBaOをコーティングして、異なる作用の2段構えで触媒層からのアルカリ金属の侵入を遮断することも好ましい。

前記のような方法で担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置したアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属は、その種類によっては、貴金属成分を共存させることによりNO_x吸蔵能に多少寄与する場合もあるが、排ガスと接触しにくい触媒層の内側に配置されているのでその寄与は通常小さく、一方で、触媒層中に含まれるアルカリ金属等の担体内への移行を阻むという本来の役割からは、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属自身は安定な状態で存在することが好ましいため、敢えてそれらには触媒性能を併せ持たせない、すなわち触媒層以外には貴金属成分を含ませないことが好ましい。なお、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の安定性を低下せしめない成分、例えばバインダーに由来する成分などは、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属とともに中間層等に含まれていても問題ない。

本発明の触媒体に用いられる担体の形状は、特に限定されず、モノリスハニカムやセラミックフォーム等のセル構造体、ペレット、ビーズ、リング等、何れの形状の担体を用いた場合にも前述のような劣化抑止効果が得られるが、中でも、薄い隔壁で仕切られた多数の貫通孔（セル）で構成されるハニカム形状の担体（ハニカム担体）を用いた場合に、最も効果が大きい。

ハニカム担体の材質としては、コーゼライト、ムライト、アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸ジルコニル、チタン酸アルミニウム、SiC、SiN等のセラミックス質のもの、Fe-Cr-Al合金等の耐熱性ステンレス鋼よりなるフォイル型の金属質のもの、粉末冶金を利用してハニカム構造に成形したもの等に、好適に適用できるが、中でもLi、Na、K、Caと反応しやすいコーゼライトからなる担体を用いた場合に、最も劣化抑止効果大きい。

ハニカム担体の貫通孔形状（セル形状）は、円形、多角形、コルゲート型等の任意の形状でよい。また、ハニカム担体の外形は設置する排気系の内形状に適した所定形状に形成されたものでよい。

ハニカム担体のセル密度も特に限定されないが、6～1500セル／平方インチ（0.9～233セル／cm²）の範囲のセル密度であることが、触媒担体としては好ましい。また、隔壁の厚さは、20～2000μmの範囲が好ましい。20～200μmの薄壁の場合、触媒層から担体壁厚の中心までアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の拡散が容易であるため、本発明の必要性が高く、劣化抑止効果も大きい。

ハニカム担体を使用する場合、担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置されるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属のハニカム担体に対する担持量は、ハニカム担体単位体積当たりのアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素として0.05～3.0mol/Lであることが好ましい。担持量がこの範囲を下回ると触媒層に含まれるアルカリ金属等が担体に移行するのを抑制する効果が不十分となり、担持量がこの範囲を超えると前記効果が頭打ちとなる一方で、圧力損失が増大する。前記担持量は0.1～2.0mol/Lであることがより好ましく、0.15～1.0mol/Lの範囲にあると一層好ましい。なお、前記アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の酸化物重量での担持量としては、ハニカム担体単位体積当たり10～150g/Lであることが好ましく、20～100g/Lであれば更に好ましい。

アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む中間層をハニカム担体に被覆形成する場合においては、その中間層の厚さが、触媒層の厚さの0.5倍以下となるようにすることが好ましい。また、中間層の厚さは50μm以下であること

が好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であると更に好ましい。中間層の厚さが、触媒層の厚さの0.5倍よりも厚くなる、あるいは $50\text{ }\mu\text{m}$ を超えると、触媒層に含まれるアルカリ金属が担体に移行するのを抑制する効果が頭打ちとなる一方で、圧力損失が増大する。なお、セル形状が多角形やコルゲート形であるハニカム担体を用いた場合、被覆層は通常セルのコーナー部分で厚くなる傾向にあるが、ここで言う中間層や触媒層の厚さとは、隔壁の隣り合う交点間の中央（セル一辺の中点）で測定される厚さを基準とする。

前述のとおり、本発明は、濃度勾配の作用を利用して、触媒層に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担体への移行を抑制するので、触媒層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度より、担体中又は中間層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度の方が高いことが好ましい。更に、その濃度差が大きいほど、担体側（あるいは中間層側）と触媒層側との濃度勾配が大きくなり、触媒層に含まれるアルカリ金属等が担体に移行するのを抑制する効果が高まる。

本発明の触媒体は、別の構成成分からなる NO_x 吸蔵触媒材、三元触媒に代表される別種の触媒材、助触媒材、HC吸着材等、排ガス系に適用される他の浄化材と同時に適用することもできる。その場合、本発明の触媒体の触媒層にそれ等を混在させてもよく、また、層状に重ねて担持してもよい。更に、別個体として用意されたそれらと、排気系内で適宜組み合わせ用いてもよい。

以下、本発明を実施例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[K含有 NO_x 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリーの調製]

市販の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末（比表面積： $200\text{ m}^2/\text{g}$ ）を、 $(\text{NH}_4)_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$ 水溶液と KNO_3 水溶液とを混合した溶液に浸漬し、ポットミルにて2時間攪拌した後、水分を蒸発乾固させ、乾式解砕して 600°C で3時間電気炉焼成した。こうして得られた $(\text{Pt} + \text{K})$ -predoped $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末に、 Al_2O_3 ゾルと水分を添加し、再びポットミルにて湿式粉碎することにより、K含有 NO_x 吸蔵触媒ウォッシュコート用スラリー（以下、「K触媒スラリー」と言う。）を調製した。

γ - Al_2O_3 とPt及びKとの量関係は、ハニカム担体にスラリーをウォッシュコートし最終的に焼成を経た段階で、K触媒担持量が 100 g/L （ハニカム体積あたり）である場合に、Ptが 30 g/cft （ 1.06 g/L ）（ハニカム体積あたり、Pt元素ベースの重量）、Kが 10 g/L （ハニカム体積あたり、K元素ベースの重量）となるよう、混合浸漬の段階で調整した。 Al_2O_3 ゾルの添加量は、その固形分が、 Al_2O_3 換算で、全 Al_2O_3 の5重量%となる量とし、水分についてはスラリーがウォッシュコートしやすい粘性となるよう、適宜添加した。

[サンプル調製]

（実施例1）

コーゼライトハニカム担体（隔壁厚： 6 mil （ 0.15 mm ）、セル密度： 400 cpsi （ 62 セル/cm^2 ）、気孔率30%）を、Baを含有する水溶液に含浸し、セル内の余分な液を吹き払った後、同担体を乾燥した。得られたハニカム担体を、電気炉にて 700°C で1時間焼成した。Baの担持量は、ハニカム担体単位体積あたりの酸化物重量で 70 g/L （Baモル数で 0.46 mol/L ）となる様、水溶液の濃度や含浸回数などにより調整した。測定にあたっては、Ba担持前後のハニカム担体重量差を担持量（酸化物重量）とした。焼成後、このハニカム担体に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K含有 NO_x 吸蔵触媒担持量が 100 g/L となるまで、必要に応じて繰り返した。その後、再び電気炉にて 600°C で1時間焼成して、K含有 NO_x 吸蔵触媒体1を得た。

（実施例2）

Baの担持量を 0.10 mol/L とした以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒体2を得た。

（実施例3）

Baを含有する水溶液を、Mgを含有する水溶液に替え、Mg担持量を 0.46 mol/L に調整した以外は、前記実施例1と同様にしてK含有 NO_x 吸蔵触媒体3を得た。

（実施例4）

Baを含有する水溶液を、Csを含有する水溶液に替え、Cs担持量を0.46 mol/Lに調整した以外は、前記実施例1と同様にしてK含有NO_x吸蔵触媒体4を得た。

(実施例5)

Baを含有する水溶液を、Kを含有する水溶液とAl₂O₃ゾルとを混合して得た溶液に替えた以外は、前記実施例1と同様にしてK含有NO_x吸蔵触媒体5を得た。ただし、Kを含有する水溶液とAl₂O₃ゾルとを混合して得た溶液からハニカム担体に担持されるKの量は、0.46 mol/Lとなる様、水溶液の濃度や含浸回数などを調整した。

(実施例6)

Baを含有する水溶液を、K₃PO₄水溶液に替えた以外は、前記実施例1と同様にしてK含有NO_x吸蔵触媒体6を得た。ただし、K₃PO₄水溶液からハニカム担体に担持されるKの量は、0.46 mol/Lとなる様、水溶液の濃度や含浸回数などを調整した。

(実施例7)

Baを含有する水溶液を、K₂SiO₃水溶液に替えた以外は、前記実施例1と同様にしてK含有NO_x吸蔵触媒体7を得た。ただし、K₂SiO₃水溶液からハニカム担体に担持されるKの量は、0.46 mol/Lとなる様、水溶液の濃度や含浸回数などを調整した。

(比較例)

コーゼライトハニカム担体（隔壁厚：6 mil（0.15 mm）、セル密度：400 cpsi（62セル/cm²）、気孔率30%）に、前記K触媒スラリーをウォッシュコートして乾燥する工程を、K含有NO_x吸蔵触媒体担持量が100 g/Lとなるまで、必要に応じて繰り返した。その後、電気炉にて600℃で1時間焼成して、K含有NO_x吸蔵触媒体8を得た。

[耐久試験]

前述のようにして得られたK含有NO_x吸蔵触媒体1～8を、電気炉にて、水分を10%共存させながら、850℃で30時間加速耐久した。

[担体劣化抑止効果の評価]

耐久試験後のK含有NO_x吸蔵触媒体 1～8 について、実体顕微鏡及び電子顕微鏡を用いてクラック発生の有無、多少を調査した。また、テストピースを切り出して初期及び耐久試験後の抗折強度を測定し、初期の抗折強度に対する耐久試験後の抗折強度の低下率を求めた。それらの結果を下表にまとめた。

[触媒層中のK残留量測定]

耐久試験後のK含有NO_x吸蔵触媒体 1～8 について、触媒層中に残留していたK濃度を測定した結果を、下表に併記した。残留K濃度が高いもの程、NO_x吸蔵能が高いと推定される。

(表 1)

	K含有NO _x 吸蔵 触媒体番号	触媒層担持前に担体 に担持させた物質	担持量 (mol/L)	クラックの 発生	抗折強度低下率* (%)	残留K濃度** (%)
実施例 1	1	Ba	0.46	僅	29	77
実施例 2	2	Ba	0.10	少	37	71
実施例 3	3	Mg	0.46	少	39	64
実施例 4	4	Cs	0.46	少	41	62
実施例 5	5	K	0.46	少	38	67
実施例 6	6	K	0.46	少	46	58
実施例 7	7	K	0.46	僅	25	75
比較例	8	—	—	多	74	29

*初期強度に対する耐久試験後強度の低下率。

**初期の濃度を100%とする。

表1に示す結果から、本発明に基づくK含有NO_x吸蔵触媒体1～7（実施例1～7）は、触媒層担持前にハニカム担体にアルカリ金属やアルカリ土類金属を担持させなかったK含有NO_x吸蔵触媒体8（比較例）よりも、耐久試験後の触媒層中に残留するKの濃度が高く、触媒層中のKがハニカム担体に移行して担体を腐食することによるクラックの発生や強度の低下が抑えられたことがわかる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明の触媒体は、少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、担体内及び／又は担体と触媒層との間に配置したことにより、触媒層中に含まれるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担体内への移行が抑えられる。そして、その結果、当該アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属による担体の劣化が抑止され、触媒体の長期使用が可能となる。

請 求 の 範 囲

1. アルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含有する触媒層を担体に担持してなる触媒体において、

少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置したことを特徴とする触媒体。

2. 前記触媒層を担体に担持する前に、前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を前記担体の内部に浸透させることにより、及び／又は前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を含む中間層を前記担体に被覆形成することにより、前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を、前記担体内及び／又は前記担体と前記触媒層との間に配置した請求項1記載の触媒体。

3. 前記担体がハニカム担体である請求項1又は2に記載の触媒体。

4. 前記ハニカム担体に対する前記少なくとも1種のアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の担持量が、ハニカム担体単位体積当たりのアルカリ金属元素及び／又はアルカリ土類金属元素として0.05～3.0mol/Lである請求項3記載の触媒体。

5. 前記中間層の厚さが、前記触媒層の厚さの0.5倍以下である請求項2記載の触媒体。

6. 前記中間層の厚さが50μm以下である請求項2記載の触媒体。

7. 前記触媒層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度より、前記担体中又は前記中間層中におけるアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属の濃度の方が高い請求項2記載の触媒体。

8. 前記担体の主要構成材料がコージェライトである請求項1記載の触媒体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00305

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J23/58, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-37/36, B01D53/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 09-57099 A (Toyota Motor Corp.), 04 March, 1997 (04.03.97), Claims; Par. Nos. [0016], [0017]; examples (Family: none)	1-8
X A	JP 11-156209 A (Hitachi, Ltd.), 15 June, 1999 (15.06.99), Claim 2; Par. Nos. [0012] to [0018] (Family: none)	1-3, 8 4-7
X A	JP 2000-93795 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 April, 2000 (04.04.00), Claim 3; Par. Nos. [0014], [0018] (Family: none)	1-4 5-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 April, 2002 (18.04.02)

Date of mailing of the international search report
14 May, 2002 (14.05.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/00305

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	JP 2001-314762 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 November, 2001 (13.11.01), (Family: none)	1-8
A	JP 2000-279810 A (Toyota Motor Corp.), 10 October, 2000 (10.10.00), (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 B01J23/58, B01D53/94		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. 7 B01J21/00-37/36, B01D53/86		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2002年 日本国登録実用新案公報 1994-2002年 日本国実用新案登録公報 1996-2002年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 09-57099 A (トヨタ自動車株式会社) 1997.03.04 請求の範囲、【0016】、【0017】、実施例、(ファミリーなし)	1-8
X A	JP 11-156209 A (株式会社日立製作所) 1999.06.15 請求の範囲2、【0012】 - 【0018】、(ファミリーなし)	1-3, 8 4-7
X A	JP 2000-93795 A (日産自動車株式会社) 2000.04.04 請求の範囲3、【0014】、【0018】、(ファミリーなし)	1-4 5-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 18.04.02		国際調査報告の発送日 14.05.02
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2001-314762 A (日本碍子株式会社) 2001.11.13 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2000-279810 A (トヨタ自動車株式会社) 2000.10.10 (ファミリーなし)	1-8